

W 2 1 0 5 - 0 1

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP10078657
Publication date: 1998-03-24
Inventor: KAWAHARA KEIZO; WATANABE OSAMU; IMAHASHI SATOSHI
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: C09D5/00; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/033; C09D5/00; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/033; (IPC1-7): G03F7/033; C09D5/00; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027
- european:
Application number: JP19960233494 19960903
Priority number(s): JP19960233494 19960903

Report a data error here

Abstract of JP10078657

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure superior elasticity, to satisfy such conflicting requirements as water developability and water resistance and to enhance work efficiency and shelf stability by incorporating a compd. having a specified m.p. **SOLUTION:** This photosensitive resin compsn. contains a hydrophobic polymer having ≤ 5 deg.C glass transition temp., a hydrophilic polymer, an ethylenic unsatd. compd., a compd. having 40-200 deg.C m.p. and a photopolymn. initiator. The hydrophilic polymer preferably has groups selected from among -COOM., -SO₃ M₂, -CONH₂, -NH₂ and -OH (each of M₂ and M₂ is selected from among H, groups I-III elements of the Periodic Table and ammonium). The compd. having 40-200 deg.C m.p. is preferably selected from among a fatty acid, its deriv., alcohol, ester and amide.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-78657

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033			G 0 3 F 7/033	
C 0 9 D 5/00	PNV		C 0 9 D 5/00	PNV
G 0 3 F 7/00	5 0 2		G 0 3 F 7/00	5 0 2
7/004	5 0 1		7/004	5 0 1
7/027	5 0 2		7/027	5 0 2
審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-233494

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月3日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 河原 恵造

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 渡辺 修

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 今橋 聰

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた弾性を有し、水系現像性および耐水性（特に耐インキ性）という相反する要求に応え、さらに作業性および保存安定性に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 5℃以下のガラス転移温度を有する疎水性ポリマー、(B) 親水性ポリマー、(C) エチレン性不飽和化合物、(D) 40℃～200℃の融点を有する化合物、および(E) 光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)5℃以下のガラス転移温度を有する疎水性ポリマー、(B)親水性ポリマー、(C)エチレン性不飽和化合物、(D)40℃～200℃の融点を有する化合物、および(E)光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物。

【請求項2】 前記親水性ポリマーが、 $-\text{COOM}_1$ 基、 $-\text{SO}_3\text{M}_2$ 基、 $-\text{CONH}_2$ 基、 $-\text{NH}_2$ 基、および $-\text{OH}$ 基からなる群から選択される基を含有し、該 M_1 および M_2 が独立して、水素原子、周期表第I、II、III族元素、およびアンモニウム基からなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記40℃～200℃の融点を有する化合物が、脂肪酸およびその誘導体である、塩、アルコール、エステル、およびアミドからなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 前記40℃～200℃の融点を有する化合物が、前記疎水性ポリマー(A)100重量部に対して、1重量部～50重量部の割合で含有される、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 水系現像用フレキソ印刷用感光性樹脂として用いられる、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム弾性を有し、水系現像が可能であり、耐水性、特に耐インキ性に優れ、かつ作業性および保存安定性に優れた感光性樹脂組成物、特に、フレキソ印刷用に好適な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のフレキソ印刷用感光性樹脂版としては、有機溶剤で現像する感光性樹脂版が知られているが、毒性や引火性など人体および環境への安全性に問題があった。そのため、これらの感光性樹脂版に利用され得る、水系現像が可能な感光性樹脂組成物が提案されている。

【0003】例えば、特開昭52-134655号公報、特開昭53-10648号公報、および特開昭61-22339号公報には、共役ジエン系炭化水素、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその塩、およびモノオレフィン系不飽和化合物を、単独重合または共重合して得られる共重合体、光重合性不飽和単量体、および光増感剤を含有する感光性樹脂組成物が開示されている。

【0004】この組成物では、水系現像液、例えば、アルカリ水溶液またはアルカリ水溶液-有機溶剤系による現像が可能であるが、生活用水(pH5.0～9.0)による現像が困難であり、かつレリーフ部の耐水性、水および/またはアルコールを含有するインキに対する耐性(以下、本明細書において「水および/またはアルコールを含有するインキに対する耐性」を「耐インキ性」という)が充分でないなどの問題点がある。レリーフ部の耐

水性を発現するために、光重合性エチレン性不飽和化合物の含有量を増大させると、光重合前の感光性樹脂組成物の粘度が小さくなり、作業性が低下し、保存時に樹脂が流れ出すコールドフロー現象が生じる。さらに光重合後は、架橋基濃度が高いためにゴム弾性が損なわれるなどの問題が生じる。

【0005】特開昭60-211451号公報には、共役ジエン系炭化水素重合体または共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物との共重合体、親水性高分子化合物、非気体状エチレン性不飽和化合物、および光重合開始剤を必須成分として含有する感光性エラストマー組成物が開示され、そして特開昭60-173055号公報には α 、 β -エチレン性不飽和基を含有する疎水性オリゴマー、エラストマー水膨潤性物質、および光重合開始剤を必須成分として含有する感光性樹脂組成物が開示されている。

【0006】このような組成物では、水系現像を可能にするためには親水性成分がマトリックス相を構成しなければならず、従って、熱力学的な安定性を考慮すると、親水性成分の含有量を分散相形成成分の含有量より多くする必要がある。そのため、レリーフ部の耐水性(特に耐インキ性)が劣る。上記の場合、レリーフ部の耐水性を発現するために、光重合性不飽和化合物の含有量を増大させると、光重合前の感光性樹脂組成物の粘度が小さくなるため、作業性が低下し、かつ保存時に樹脂が流れ出すコールドフロー現象が生じる。さらに光重合後に、架橋基濃度が高くなるためにゴム弾性が損なわれるなどの問題が生じる。他方、ゴム弾性を維持するために、軟質のゴム成分の含有量を増大させると、上記と同様に感光性樹脂組成物の粘度が小さくなり、作業性の低下およびコールドフロー現象などの問題が生じる。

【0007】特開昭63-8648号公報には、刷版の機械的強度、反発弾性などの性能の向上を目的として、硬質の有機樹脂微粒子を含有させた感光性樹脂組成物が開示されている。この組成物では、レリーフ部の画像再現性、解像度、硬度、ゴム弾性、機械的強度、および水系現像性と耐水性(特に耐インキ性)とのバランスが、硬質の有機樹脂微粒子の粒径および含有量に依存し、両特性を同時に満足することは困難である。

【0008】特開平2-175702号公報、特開平3-228060号公報、特開平5-150451号公報、特開平4-293907号公報、特開平4-293909号公報、特開平4-294353号公報、特開平4-340968号公報、特開平5-32743号公報、および特開平5-204139号公報には、水系現像が可能であり、かつ耐インキ性を有し、そして印刷性を向上させることを目的として架橋樹脂微粒子を含有する感光性樹脂組成物が開示されている。これらの組成物では、架橋樹脂微粒子により水系現像が可能になるが、親水性成分が架橋樹脂微粒子に結合しているため、樹脂微粒子同士の凝縮や融着が起こりやすく、性能が安定して発現しない。さらに、感

光性樹脂組成物中の粒子が凝集融着してその分布状態が変化するため、光重合前に感光性樹脂組成物の粘度が変動する。そのため、作業性の低下およびコールドフロー現象などの問題が生じる。

【0009】特公昭59-36731号公報には、刷版のインキ受容性向上を目的として、ジアゾ化合物および重クロム酸塩を含有する連続相、および10 μ m以下の粒子を含有する分散相の2相からなる感光性樹脂組成物が開示されている。

【0010】この組成物では、平版印刷版などの薄膜版では実用性があるが、フレキソ版などの厚膜版に適用することは困難である。この場合も感光性樹脂組成物には、樹脂微粒子同士の凝集または融着により、性能が安定しなかったり、感光性樹脂組成物の粘度が変化して作業性の低下やコールドフロー現象が発生する問題がある。

【0011】感光性樹脂組成物には、相溶性が良好であり、光散乱率が低く、屈折率が適正であることが必要である。上述の水系現像を可能にするための親水性成分は極性が高いため、該親水性成分と混合したときに十分に相容し得る疎水性成分の種類、親水性成分と疎水性成分との混合比率が限定されるという問題がある。さらに、親水性成分であるポリマーを構成するモノマーの共重合比率（例えば、異なる親水基含有モノマーの共重合比、親水基含有モノマーと疎水基含有モノマーの共重合比）、疎水性成分であるポリマーを構成するモノマーの共重合比率（例えば、異なる疎水性含有モノマーの共重合比）、使用可能な光重合性成分、その他の構成成分、これらの混合比率などが限定されるという問題もある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、優れた弾性を有し、水系現像性および耐水性（特に耐インキ性）という相反する要求を満たし、さらに作業性および保存安定性に優れた感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】発明者は、所定の範囲の融点を有する化合物を感光性樹脂組成物に含有させることにより、上記の種々の問題点が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】本発明の感光性樹脂組成物は、(A)5℃以下のガラス転移温度を有する疎水性ポリマー、(B)親水性ポリマー、(C)エチレン性不飽和化合物、(D)40℃～200℃の融点を有する化合物、および(E)光重合開始剤を含み、そのことにより、上記目的が達成される。

【0015】好ましくは、上記親水性ポリマーは、-COOM₁基、-SO₃M₂基、-CONH₂基、-NH₂基、および-OH基からなる群から選択される基を含有し、該M₁およびM₂が独立して、水素原子、周期表第I、II、

III族元素、およびアンモニウム基からなる群から選択される。

【0016】好ましくは、上記40℃～200℃の融点を有する化合物は、脂肪酸およびその誘導体、アルコール、エステル、およびアミドからなる群から選択される。

【0017】好ましくは、上記40℃～200℃の融点を有する化合物は、上記疎水性ポリマー(A)100重量部に対して、1重量部～50重量部の割合で含有される。

【0018】好ましくは、上記組成物は水系現像用フレキソ印刷用感光性樹脂として用いられる。

【0019】

【発明の実施の形態】

A. 疎水性ポリマー

本発明の感光性樹脂組成物に含有される5℃以下のガラス転移温度を有する疎水性ポリマー(A)としては、汎用エラストマーとして用いられる、非共役ジエン系エラストマーおよび共役ジエン系エラストマーが挙げられる。疎水性ポリマーのガラス転移温度が5℃以下であることにより、フレキソ印刷版を使用する通常の温度領域において、感光性樹脂組成物は柔軟でゴム弾性を発現し、良好な印刷を行うことが出来る。疎水性ポリマーのガラス転移温度が5℃を超えると、フレキソ印刷版を使用する通常の温度領域において、感光性樹脂組成物が硬化し、良好な印刷を行うことができない。

【0020】A1. 非共役ジエン系エラストマー

上記疎水性ポリマーのうち、非共役ジエン系エラストマーとしては、塩素を含有するポリオレフィン系エラストマーおよび塩素を含有しないポリオレフィン系エラストマーが挙げられる。塩素を含有するポリオレフィン系エラストマーおよび塩素を含有しないポリオレフィン系エラストマーのどちらも好適に使用され得る。

【0021】塩素を含有するポリオレフィン系エラストマーとしては、ポリオレフィン系エラストマーを塩素化することによって得られるエラストマー；塩素原子を含有する単量体の重合により得られるエラストマー；塩素原子を含有する単量体と塩素を含有しない単量体との共重合より得られるエラストマー；あるいは塩素または塩素を含む活性物質と塩素原子を含有しない重合体との反応により得られるエラストマーが挙げられる。これらのような塩素を含有するポリオレフィン系エラストマーとしては、例えば、塩素化ポリエチレン（昭和電工(株)製-エラスレン、ダイソー(株)製-ダイソラック、Hoechst(株)製-HOLTALIZ、DowChemical(株)製-DOW-CPE）、塩素化エチレン-プロピレンゴム（昭和電工(株)-エラスレン）、塩素化ポリプロピレン、塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、エビクロロヒドリンゴム、エビクロロヒドリンとエチレンオキシドとの共重合体、エビクロロヒドリンとプロピレンオキシドとの共重合体、エビクロロヒドリンとアリルグリシジルエーテルとの共重合体（ダイソー(株)-エビクロマー、Goodrich(株)製-HYDRI

N、日本ゼオン(株)製-ゼオスパン、Hercules(株)製-HERCLOR)などが挙げられる。これらのポリマーは、単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ用いられる。ポリマーの塩素含有率は、5~60重量%、好ましくは10~50重量%であり、この範囲をはずれるとその柔軟性が損なわれたり熱安定性が悪くなり、感光性樹脂組成物が硬くなったり着色が生じやすくなる場合がある。

【0022】上記の塩素を含有しないポリオレフィン系エラストマーとしては、エチレン-アクリルゴム、エチレン-ブタジエン三元共重合体、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブチルゴム、塩化ブチルゴム、ヨウ化ブチルゴム、水素還元型スチレン-イソプレンゴムなどが挙げられる。

【0023】A2. 共役ジエン系エラストマー
共役ジエン系エラストマーとしては、共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体、共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物とを重合させて得られる共重合体などが挙げられる。

【0024】上記共役ジエン系炭化水素としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。これらは単独で、あるいは2種類以上組み合わせ用いられ得る。

【0025】上記モノオレフィン系不飽和化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタアクリルアミド、メタアクリルアミド酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0026】共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体、または共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物とを重合させて得られる共重合体としては、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、クロロプレン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、メタアクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-イソプレン共重合体、メタアクリル酸エステル-イソプレン共重合体、アクリル酸エステル-クロロプレン共重合体、メタアクリル酸エステル-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0027】B. 親水性ポリマー

本発明で用いられる親水性ポリマー(B)とは、水、または水を主成分としてアルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、あるいは界面活性剤を含む現像液に、可溶で

あるか、あるいは膨潤するポリマーを意味する。上記親水性ポリマーは-COOM₁基、-SO₃M₂基(M₁およびM₂は独立して、水素原子、周期表第I、II、III族元素、およびアンモニウム基からなる群から選択される)、-CONH₂基、-NH₂基、-OH基などの親水性基を含有し、架橋ポリマーおよび架橋のない鎖状のポリマーを含む。

【0028】親水性ポリマーの例としては、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロースなどの汎用樹脂、(メタ)アクリル酸とジエン化合物とを共重合させたジエン系ゴム、無水マレイン酸で変性した液状ポリブタジエン、液状ポリアクリロニトリルブタジエンなどがある。さらに、-COOM₁基または-CONH₂(M₁は水素原子、周期表第I、II、III族元素、およびアンモニウム基からなる群から選択される)を50~50,000当量/1,000,000g有する親水性ポリマーが用いられ得、本発明においては、このようなタイプのポリマーが好適である。このようなポリマーにおいて、-COOM₁基が50当量/1,000,000g未満では、水に対する親和性が劣り、中性水で現像することが難しくなる場合があり、他方50,000当量/1,000,000gを超えると、耐インキ性が劣る場合がある。

【0029】好ましい該周期表第I、II、III族元素としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウムなどが挙げられる。

【0030】-COOM₁基を含有する代表的なポリマーとしては、-COOM₁基含有ポリウレタン、-COOM₁基含有ポリウレタンウレア、-COOM₁基含有ポリエステル、-COOM₁基含有エポキシ化合物、-COOM₁基含有ポリアミド酸、-COOM₁基含有アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、-COOM₁基含有スチレン-ブタジエンコポリマー、-COOM₁基含有ポリブタジエン、-COOM₁基含有ポリイソプレン、-COOM₁基含有ポリクロロプレン、-COOM₁基含有ポリオレフィン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、メチルセルロース(MC)、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミン、およびこれらの誘導体などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0031】上記-COOM₁を有するポリマーは、酸または塩の形態である親水基を有する。塩の形態であるポリマーは-COOH基を有するポリマーの-COOH基を中和することにより得られる。-COOH基を中和する化合物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの炭酸アルカリ金属塩；カリウム- α -ブトキシド、ナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属のアルコキシド；水酸化カル

シウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの多価金属の水酸化物；アルミニウムイソプロポキシドなどの多価金属アルコキシド；トリエチルアミン、トリ*n*-プロピルアミンなどの第3級アミン；ジエチルアミン、ジ*n*-プロピルアミン、などの第2級アミン；モルホリンなどの環状アミン；N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有(メタ)アクリレート；炭酸アンモニウム塩などのアンモニウム塩；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウムなどの酢酸金属塩などが挙げられる。これらは、単独で、あるいは2種類以上組み合わせて使用され得る。

【0032】親水性ポリマーは、親水基としてポリオキシシアルキレン類を含有していてもよく、また架橋剤として作用するようにエチレン性不飽和基を分子末端または分子内側鎖に含有してもよい。

【0033】親水性ポリマー(B)は、疎水性ポリマー(A)100重量部に対し、3重量部～100重量部の割合で含有される。

【0034】C. エチレン性不飽和化合物
本発明で用いられるエチレン性不飽和化合物(C)は、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を含有し、遊離ラジカルにより連鎖成長付加重合し、高分子重合体を形成する性質を有する。上記疎水性ポリマーと相分離する化合物が用いられる。このようなエチレン性不飽和化合物としては、ポリオール類の不飽和エステルが挙げられる。例えば、エチレングリコール(ジ)(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(ジ)(メタ)アクリレート、グリセロール(ジ)(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオール(ジ)(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(ジ)(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオール(ジ)(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオール(トリ)(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオール(ジ)(メタ)アクリレート、1,6-シクロヘキサジオール(ジ)(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ジ)(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(トリ)(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1,9-ノナンジオール(ジ)(メタ)アクリレート、N置換マレイミド化合物(例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ラウリルマレイミドなど)、オリゴ(メタ)アクリレート(例えば、オリゴニトリルブタジエン(メタ)アクリレート、オリゴブタジエン(メタ)アクリレート、オリゴブタジエンウレタン(メタ)アクリレート、オリゴニトリルブタジエンウレタン(メタ)アクリレート、ポリオキシシアルキレングリコール(ジ)(メタ)アクリレート、オリゴイソブレン(メタ)アクリレート、オリゴイソブレンウレタン(メタ)アクリレートなど)、およびポリオール類のマレイン酸エステルなどが挙げられるがこれらに限定されない。これらの化合物のうち、オリゴ(メタ)アクリレートが好ましく、オリゴブタジエン、オリゴニトリルブタ

ジエン、オリゴイソブレン鎖、またはポリオキシシアルキレン鎖を含有するオリゴ(メタ)アクリレートが特に好ましい。これらの化合物は単独、あるいは2種類以上組み合わせて用いられ得る。

【0035】本発明で用いられるエチレン性不飽和化合物(C)は、疎水性ポリマー(A)100重量部に対し10重量部～200重量部の割合で含有される。

【0036】D. 40℃～200℃の融点を有する化合物
40℃～200℃の融点を有する化合物を用いることによって、疎水性ポリマーと親水性ポリマーとの間の相溶性が良好になる。このような40℃～200℃の融点を有する化合物を用いることより、水系現像性および耐水性(特に耐インキ性)という相反する要求を満たすことができる。このような化合物を含有する組成物は、取り扱いが容易であるため、感光性樹脂版を製造するための作業効率が良い。組成物中のエチレン性不飽和化合物(C)の割合が上昇するにつれて、一般に組成物は液体状または粘稠な性状を示すが、40℃～200℃の融点を有する化合物を用いることにより、組成物がエチレン性不飽和化合物(C)を多量に含有しても、光重合前の感光性樹脂版は固体状態を維持し得る。そのため、このような感光性樹脂版の光重合前の作業が容易になり、保存時にコールドフロー現象が生ぜず、ゴム弾性を有し、そして画像再現性が良好になる。40℃未満の融点を有する化合物を用いる場合、フレキソ印刷版を使用する通常の温度領域において、該40℃未満の融点を有する化合物が感光性樹脂組成物において液体状となり、感光性樹脂組成物の粘度を低下させ、製版前の感光性樹脂版が軟化する。このため、保管時のコールドフロー現象を生じ、かつ製版作業性が低下するため、好ましくない。200℃以上の融点を有する化合物を用いる場合は、フレキソ印刷版を製造する温度において結晶化しているため、感光性樹脂組成物の粘度が高く、感光性樹脂版を製造することが困難となり、好ましくない。

【0037】本発明に用いられる40℃～200℃の融点を有する化合物としては、脂肪酸、およびその誘導体である、塩、アルコール、エステル、およびアミドが挙げられる。

【0038】このような脂肪酸およびその誘導体は、天然の動物性または植物性油脂から得られる化合物、これらの化学変性品、および石油化学合成品などがあり得る。これらは、融点が40℃～200℃であればよく、その構造は限定されない。

【0039】脂肪酸は、一般式R-COOH(Rは炭化水素基)で示され、一塩基酸および二塩基酸などの多塩基酸を含む。そのような脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ラノリン、ロジン酸などが挙げられる。

【0040】脂肪酸誘導体としては、例えば、下記の脂肪酸エステル、脂肪酸アミドなどが挙げられるが、これ

らに限られない。

【0041】アルコール化合物としては、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール；コレステリン、シトステリン、ラノステリンなどの脂環式アルコール；これらと芳香族アルコールとの混合物が挙げられる。これらのアルコールは、石油から合成される合成アルコールおよび天然アルコールのいずれでもあり得る。

【0042】エステル化合物としては、高級脂肪酸と各種アルコールとのエステルおよび低級脂肪酸のエステル類が挙げられる。例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、およびステアリン酸とグリセリンとのモノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドなどのグリセリンエステル；酢酸、*n*-酪酸、カプロン酸、およびラウリン酸とコレステリンとのエステル；ステアリルアクリレートなどの光重合性不飽和基を有するエステルなどが挙げられる。これらは単独、あるいは2種類以上組み合わせ用いられ得る。

【0043】アミド化合物としては、脂肪酸とアミンとの反応生成物が挙げられる。脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ロジン酸、およびベヘン酸が挙げられるが、これらに限られない。アミンとしては、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミンなどが挙げられる。このようなアミド化合物は単独、あるいは2種類以上が組み合わせられて用いられ得る。

【0044】上記の40℃～200℃の融点の化合物のうち、グリセロールトリステアレート、ステアリルアルコール、ステアリン酸が好ましい。

【0045】本発明に用いられる40℃～200℃の融点の化合物は、上記の化合物によって特徴付けられるように、通常、同一分子中に極性基および非極性基を有するため、一般に基礎化粧品、メイクアップ化粧品、口紅、整髪料、各種クリーム、乳液などに用いられる化合物である。このような化合物は、親水性化合物および疎水性化合物の両方に対して、乳化剤、すなわち相溶化剤として機能し、さらに室温で光重合前の感光性樹脂組成物を固体化させる機能を有する。このような40℃～200℃の融点を有する化合物(D)は、物性維持および光透過性の点から、疎水性ポリマー(A)100重量部に対して、1重量部～50重量部、好ましくは1.5重量部～10重量部、最も好ましくは1.5重量部～8重量部の割合で含有される。本発明の感光性樹脂組成物は、上述のように、40℃～200℃の融点を有する化合物が相溶化剤として機能するため、疎水性ポリマー、親水性ポリマー、およびエチレン性不飽和化合物などを任意の比率で混合することが可能である。このような40℃～200℃の融点を有する化合物を用いることより、水系現像性および耐水性(特に耐インキ性)という相反する要求を満たすことができる。このような化合物を含有する組成物

は、取り扱いが容易であるため、感光性樹脂版を製造するための作業効率が良い。組成物中のエチレン性不飽和化合物(C)の割合が上昇するにつれて、一般に組成物は液体状または粘潤な性状を示すが、40℃～200℃の融点を有する化合物を用いることにより、組成物がエチレン性不飽和化合物(C)を多量に含有しても、光重合前の感光性樹脂版は固体状態を維持し得る。従って、このような感光性樹脂版の光重合前の作業が容易になり、保存時にコールドフロー現象が生ぜず、ゴム弾性を有し、そして画像再現性が良好になる。

【0046】E. 光重合開始剤

本発明に用いられる光重合開始剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類などが挙げられる。それらには、例えば、ベンゾフェノン、クロルベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、2-クロルアントラキノン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、メチルナフトキノン、2-エチルアントラキノンなどがある。ベンジルジメチルケタール、メチルナフトキノン、および2-エチルアントラキノンが好ましい。このような光重合開始剤(E)は、疎水性ポリマー(A)100重量部に対して、0.02重量部～10重量部、好ましくは0.2重量部～5重量部の割合で含有される。疎水性ポリマー(A)100重量部に対し、光重合開始剤(E)が0.02重量部を下回ると光重合開始能が不十分となる傾向があり、疎水性ポリマー(A)100重量部に対し、光重合開始剤(E)が10重量部を超えると自らの遮光により、感光性樹脂組成物が硬化しにくくなり、現像時に画像が欠けやすくなる傾向がある。

【0047】F. 熱重合禁止剤および添加剤

本発明において、光架橋反応を抑制することなく、単に熱重合のみを防止するために含有され得る。有用な熱重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、*p*-*t*-ブチルカテコール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールなどが挙げられる。このような熱重合禁止剤は、疎水性ポリマー(A)100重量部に対して、0.002重量部～8重量部、好ましくは0.02重量部～5重量部の割合で含有される。

【0048】本発明の感光性樹脂組成物は、他に可塑剤として、液状ポリブタジエンゴム、液状ポリアクリロニトリルブタジエンゴム、液状ポリスチレンブタジエンゴム、および液状イソプレンゴムなどの液状ゴムなどの微粉末などを含有し得る。

【0049】G. 感光性樹脂の製造方法

本発明の感光性樹脂組成物の各成分を混合することにより感光性樹脂が得られる。例えば、これらの成分は、任意の順序で混合、または一括に混合され、任意の形状に成形されるか、あるいは任意の溶剤に各成分を膨潤および分散させて均一にする。各成分を十分に均一にした後、溶剤を除去して成形し、所望の形状の感光性樹脂版が得られる。本発明の組成物でなる樹脂版の両面に、水系現像液に可溶な薄膜層をコーティングまたはラミネートした支持体フィルムを、該薄膜相と該樹脂版表面とが接触するように裁置して加熱圧着することにより、感光性樹脂版が作製される。上記の薄膜層はポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、セルロース、ポリアミドなどを含有する。支持体フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどが使用され、好ましくはポリエステルフィルムが使用され得る。

【0050】感光性樹脂組成物を硬化させる際に使用する紫外線は、150~500 μ mの波長領域、好ましくは300~450 μ mの波長領域の紫外線が有効であり、使用される光源は、低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、紫外線蛍光灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプなどが望ましい。本発明により得られる感光性樹脂版を用いて、鮮明なレリーフ画像を有する印刷版が得られる。例えば、本発明により得られる感光性樹脂版に透明画像を有するネガフィルムを当てて、上記光源を用いて紫外線を照射し、そして画像露光させる。次いで、露光されない非画像部を約20℃~50℃の現像液を用いて、その現像液に対する溶解度の差を利用して除去する。このような方法で、鮮明なレリーフ画像を有する印刷版が得られる。

【0051】上記現像液としては、pH 5.0~9.0の水が最適であり、水道水、井戸水などの生活用水一般が利用可能である。現像液は水を主成分として、さらに水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性化合物、界面活性剤、水溶性有機溶剤などを含有し得る。上記界面活性剤としては、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルカルボン酸塩などが最適であり、他に陰イオン系界面活性剤（例えば、セッケン）、非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、および両性界面活性剤、が挙げられる。

【0052】本発明の感光性樹脂組成物は、上記のA~Eの成分を有するため、ゴム弾性を有し、耐水性（特に耐インキ性）、インキの転移性、印刷性に優れている。このため、この組成物を含有する樹脂は、主としてフレキソ印刷版として優れているが、フォトレジスト用、サンドブラスト用にも適用でき、他に紫外線で硬化するエラストマーとしての用途、例えば接着剤、フィルム、塗料などにも使用することができる。

【0053】本発明により、水系溶剤による現像が可能

であり、耐水性（特に耐インキ性）に優れた感光性樹脂組成物が得られる。このような組成物を含有する感光性樹脂版は、ゴム弾性に優れるため、作業性が良好であり、かつ保存安定性が高く、高品位の画像を再現し得る。

【0054】

【実施例】以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。実施例中、部は重量部を意味する。実施例における硬度、反発弾性率、水膨潤率および形状安定性の評価方法を以下に示す。

【0055】硬度 : JIS-K6301に準ずるスプリング式硬さ試験（A法）により、20℃で測定した。

【0056】反発弾性率：径10mm（重さ4.16g）の鋼製ボールを高さ20cmより落下させ、跳ね返る高さ（a）（単位：cm）を読みとり、 $a/20 \times 100\%$ を表示値とした。

【0057】水膨潤率 : 感光性樹脂版を厚み0.1cm、縦2.0cm、横5.0cmのシートに成形し、照射量4000mJ/cm²の露光を行った。このシートを真空乾燥器60℃において24時間乾燥を行った。この重量を秤量した（a（g））。このシートを20℃のイオン交換水に24時間浸漬した後に、秤量した（b（g））。 $(b-a)/a \times 100$ を算出し、これを水膨潤率（%）の表示値とした。

【0058】形状安定性：円筒型検出端子（検出端子直径：10mm、荷重10g重）付き厚み計（小野測器製DG-911）の検出端子を、支持体付き感光性樹脂版（全厚み2800mm）の感光性樹脂層側に60秒間載せ、その変化量（ Δm ）を読みとり、 $\Delta m/2800 \times 100\%$ を表示値とした。

【0059】（実施例1）ヘキサメチレンジイソシアナート276部、ジメチロールプロピオン酸145部、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG-850：保土谷化学（株）製）175部、ヒドロキシエチルメタアクリレート60部、末端アミノ基含有アクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー（HYCAR-ATBN1300×16 宇部興産（株）製）343部、およびジ-n-ブチルスズジラウレート20部を、テトラヒドロフラン1000部に、冷却管付き2リットルフラスコ内で溶解させた後、60℃で4時間反応を行った。反応の終了は、残留NCO量を定量することにより確認した。形成されたポリマー中の-COOH基を水酸化リチウム1水和塩および酢酸マグネシウム4水和塩を半当量ずつ用いて中和し、親水性ポリマーを得た。

【0060】上記親水性ポリマー10部、塩素化ポリエチレン（昭和電工（株）製：エラスレン：301MA）46部（ガラス転移温度：-30℃~-25℃）、ポリブタジエン（日本合成ゴム（株）製：BR02LL）14部（ガラス転移温度：-102℃~-75℃）、アクリレート基含有オリゴブタジエン（大阪有機化学（株）製：8AC45、粘度3500cps、20℃）27部、ベンジルジメチルケタール1部、ハイ

ドロキノンモノメチルエーテル0.1部、2,6-ジセブチルクレゾール0.2部、メチルナフトキノ0.05部、2-エチルアントラキノ0.5部、グリセロールトリステアレート3部（融点71.5℃）、トルエン100部、および水10部を、75℃にて加圧ニーダーで混練し、溶剤を除去して感光性樹脂を得た。ポリエステルフィルム支持体の片面に125 μ mの厚みのウレタン系接着剤を塗布して得られる、ウレタン系接着剤層を有するポリエステルフィルム、およびポリエステル支持体の片面に100 μ mの厚みのポリビニルアルコールを塗布して得られる、ポリビニルアルコール層を有するポリエステルフィルムを準備し、これらのフィルムのウレタン系接着剤層およびポリビニルアルコール層側を内側にして感光性樹脂をサンドウィッチ状にはさみ、ヒートプレス機で100℃にて100kg/cm²の圧力をかけ、厚さ2.9mmのシートを得た。

【0061】次に、ポリビニルアルコール層を有するポリエステルフィルムの支持体のみを剥離して、感光性樹脂層上にポリビニルアルコール層を残した。得られた感光性樹脂版のポリビニルアルコール層上に、画像を有するネガフィルムを密着して高輝度ランプ（アンダーソンアンドブリーランド社製ホットバルブランプ）で照射量4000mJ/cm²の露光を行った。ネガフィルムを除いた後、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ2重量%を含む中性水により40℃15分間、ブラシによる現像を行い、レリーフ深度2.0mmの画像パターンが得られた。この画像パターンは使用した画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく鮮明な画像を示した。

【0062】得られた感光性樹脂版のレリーフ深度、硬度、反発弾性率、水膨張率、および形状安定性に関する評価を表1に示す。水膨張率の評価は、光重合したシートを水性インキの媒体の代わりに用いた水に浸漬することにより行った。以下の実施例2〜13の評価もあわせて表1に示す。

【0063】（実施例2）グリセロールトリステアレート3部の代わりに、ステアリルアルコール（融点59℃）5部を用いたこと以外は実施例1と同様にシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は1.8mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0064】（実施例3）グリセロールトリステアレート3部の代わりに、ステアリン酸（融点：70.1℃（但し、この値は純度によって若干変化すると考えられる））3部を用いたこと以外は実施例1と同様にシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は2.0mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0065】（実施例4）ヘキサメチレンジイソシアナ

ート299部、ジメチロールプロピオン酸144部、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG-850保土谷化学（株）製）68部、ヒドロキシエチルメタアクリレート60部、末端アミノ基含有アクリロニトリルブタジエンオリゴマー（HYCAR-ATBN1300×16 宇部興産（株）製）429部、ジ-Nブチルスズジラウレート20部をテトラヒドロフラン1000部に、冷却管付2リットルフラスコ内で溶解した後、60℃で4時間反応を行った。反応の終了は、残留NCO量を定量することにより確認した。反応溶液中に存在する-COOH基を水酸化リチウム1水和塩と酢酸マグネシウム4水和塩で半当量ずつ水溶液中で中和し親水性ポリマーIIを得た。

【0066】親水性ポリマーIのかわりに、親水性ポリマーIIを用いたこと以外は、実施例1と同様にシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は2.1mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0067】（実施例5）グリセロールトリステアレート3部の代わりに、ステアリルアルコール（融点59℃）5部を用いたこと以外は実施例4と同様にシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は2.0mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0068】（実施例6）塩素化ポリエチレン（昭和電工（株）：エラスレン301MA）40部（ガラス転移温度：-30℃〜-25℃）、ポリブタジエン（日本合成ゴム（株）：BR02LL）18部（ガラス転移温度-1.02℃〜-75℃）、親水性ポリマーII 11部、アクリレート基含有オリゴブタジエンアクリレート（共栄社化学（株）製）：ABU 粘度7500cps：20℃）28部、ベンジルジメチルケタール1部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.1部、2,6-ジセブチルクレゾール0.2部、メチルナフトキノ0.05部、2-エチルアントラキノ0.5部、グリセロールトリステアレート3部（融点71.5℃）、トルエン100部、水10部を用い、実施例1に準じて、シートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は2.0mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0069】（実施例7）アクリレート基含有オリゴブタジエンアクリレート（ABU）28部の代わりに、アクリレート基含有オリゴブタジエンアクリレート（共栄社化学（株）製 PB4525、粘度3000cps 20℃）28部を用いたこと以外は、実施例5と同様にしてシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は2.0mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0070】(実施例8) アクリレート基含有オリゴブタジエンアクリレート (ABU) 28部の代わりに、アクリレート基含有オリゴブタジエンアクリレート (ABU) 20部、1,9-ノナンジオールジメタアクリレート8部を用いたこと以外は、実施例5と同様にしてシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は1.8mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0071】(実施例9) 塩素化ポリエチレン40部、親水性ポリマーII 11部の代わりに、塩素化ポリエチレン (昭和電工 (株) 製 エラスレン: 301MA) 35部 (ガラス転移温度: -30°C ~ -25°C)、ジオクチルフタレート5部、親水性ポリマーII 7部、末端アミノ基含有アクリロニトリルブタジエンオリゴマー (HYCAR-ATBN-130 0×16 宇部興産 (株) 製) 2部、末端カルボキシル基含有ブタジエンオリゴマー (HYCAR-CTB-2000 $\times 162$ 宇部興産 (株) 製) 2部を用いたこと以外は、実施例5と同様にしてシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は2.2mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0072】(実施例10) ジオクチルフタレート5部の代わりに、ポリエステル系可塑剤5部 (アデカサイザー-PN160: 旭電化 (株) 製) を用いたこと以外は、実施例8と同様にしてシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は2.2mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0073】(実施例11) 塩素化ポリエチレンの代わりに、スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体 (ガラス転移温度: -90°C) (シェル石油化学社製、クレイトン1101) を用いたこと以外は、実施例1と同様

にしてシートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は2.0mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0074】(実施例12) 塩素化ポリエチレンの代わりに、アクリロニトリルブタジエンゴム (ガラス転移温度: -56°C ~ -10°C) (JSR-NBR-N234L 日本合成ゴム (株) 製) を用いたこと以外は、実施例5と同様にして組成物の試作評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は1.8mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0075】(実施例13) エチレンプロピレンゴム (ガラス転移温度: -60°C ~ -50°C) (JSR-EP51 日本合成ゴム (株) 製) 40部、イソブチレンゴム (ガラス転移温度: -75°C ~ -63°C) (JSR-Butyl 365 日本合成ゴム (株) 製) 15部、末端カルボキシル基含有ブタジエンオリゴマー (HYCAR-CTB2000 $\times 162$ 宇部興産 (株) 製) 14部、ヘキサメチレンジアクリレート20部、グリセロールトリステアレート (融点: 71.5°C) 5部を用い、実施例1に準じて、シートを得、その評価を行った。得られた画像のレリーフ深度は1.4mmであり、使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。得られたレリーフは、インキの受理転移性も良く鮮明な画像を示した。

【0076】(比較例1~13) 40°C ~ 200°C の融点を有する化合物を使用せずに感光性樹脂組成物の調製を行ったこと以外は、実施例1~13と同様の操作で感光性樹脂版を得た。得られた感光性樹脂版の形状安定性の評価を行った。形状安定性の評価の結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

	実施例					比較例
実施例 番号	レリーフ 深度(mm)	硬度	反発弾 性率(%)	水膨 潤率 ^{a)}	形状 安定性(%)	形状 安定性(%)
1	2.0	60	50	2.0	0.5	2.5
2	1.8	60	50	2.1	0.6	2.5
3	2.0	61	50	3.0	0.6	2.5
4	2.1	58	50	2.3	0.3	2.5
5	2.0	58	50	2.2	0.3	2.5
6	2.0	58	50	2.0	0.3	3.0
7	2.0	40	40	2.2	0.3	5.0
8	1.8	65	45	2.2	0.3	3.0
9	2.2	45	55	2.5	0.3	4.0
10	2.2	45	55	2.1	0.3	3.0
11	2.0	65	50	2.0	0.2	2.5
12	1.8	60	50	2.0	0.4	3.5
13	1.4	58	50	2.7	0.3	3.5

a): %/24時間

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、このように、十分なゴム弾性を有し、水系現像性および耐水性（特に耐インキ

性）という相反する要求を満たし、さらに作業性および保存安定性に優れた感光性樹脂組成物が提供される。